

日本国特許庁 PCT/JP2004/000007
JAPAN PATENT OFFICE

05.1.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 1月30日
Date of Application:

出願番号 特願2003-022454
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2003-022454]

REC'D 27 FEB 2004

WIPO PCT

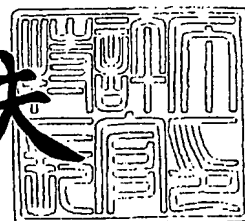
出願人 鈴鹿富士ゼロックス株式会社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月13日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3009002

【書類名】 特許願

【整理番号】 P2003-006

【提出日】 平成15年 1月30日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 H01L 23/36

【発明者】

 【住所又は居所】 三重県鈴鹿市伊船町 1 9 0 0 番地 鈴鹿富士ゼロックス株式会社内

 【氏名】 信藤 卓也

【特許出願人】

 【識別番号】 000251288

 【氏名又は名称】 鈴鹿富士ゼロックス株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100075476

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 宇佐見 忠男

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 010803

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

 【包括委任状番号】 9912343

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 耐熱性熱伝導性材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 金属または半金属のアルコキシドと、有機ケイ素化合物と、良熱伝導材とを含むゾル液を加熱ゲル化せしめることによって得られる有機・無機ハイブリットからなることを特徴とする耐熱性熱伝導性材料

【請求項 2】 該有機ケイ素化合物は重量平均分子量 400～20000 のポリオルガノシロキサンである請求項 1 に記載の耐熱性熱伝導性材料

【請求項 3】 該良熱伝導材は窒化ホウ素、窒化アルミニウム、酸化アルミニウム等のセラミック微粒子である請求項 1 または 2 に記載の耐熱性熱伝導性材料

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は有機・無機ハイブリットからなる耐熱性熱伝導性材料に関するものであり、特に電子写真印刷装置で用いる耐熱ローラー、電気部材である耐熱性熱伝導部材、放熱材料等に応用される。

【0002】

【従来の技術】

例えば半導体部品、電子写真用部品等には耐熱性熱伝導性材料が使用される。

従来、この種の耐熱性熱伝導性材料としては、耐熱性の面からシリコンゴムに良熱伝導材を充填したものが使用されている（例えば特許文献 1～4 参照）。

【0003】

【特許文献 1】 特公平 6-71051 号公報

【特許文献 2】 特許第 2732792 号公報

【特許文献 3】 特許第 2755903 号公報

【特許文献 4】 特許第 2755904 号公報

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながらシリコンゴムはほこりやトナー等の微粉に対する離型性に乏しく、これらが付着した場合には除去困難であり、特にほこりを嫌う電子部品、あるいはトナーを扱う電子写真装置の材料として使用するには問題があった。

シリコンゴムを基本とする高熱伝導材料は、フィラーを添加する際に高配合化が困難である。シート状の成形体の熱伝導度としては、 $5 \text{ W} \cdot \text{m/K}$ が限界で、一般的に $3 \text{ W} \cdot \text{m/K}$ である。また、耐熱的にも 180°C 以上の環境下での連続使用に課題を残している。 $10 \text{ W} \cdot \text{m/K}$ 以上の高熱伝導材料も提案されているが、材料強度や耐熱特性に課題を有している。またフィラーを高配合した場合は、シートの硬度が上昇し、部材との密着性が悪化するため、放熱性材料として使用される際には放熱特性が悪化する。このように放熱性材料として用いられるシリコン材料においては、耐熱特性不足によって次世代素子への対応に課題がある上、上記理由による高熱伝導化が実現できていない。また耐熱特性を必要とする電子写真印刷装置に用いられる耐熱ローラ（定着ロール）は、フィラーを添加したシリコンゴムを基材としてフッ素樹脂を表層に設けた構造体である。しかし上記したようにフィラー添加量に制約があり、高熱伝導度が得られず、ロールが昇温されるまでに長時間を要し、インスタントONにおける課題となっている。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明は、上記課題を解決するための手段として、金属または半金属のアルコキシドと、有機ケイ素化合物と、良熱伝導材とを含むゾル液を加熱ゲル化せしめることによって得られる有機・無機ハイブリットからなることを特徴とする耐熱性熱伝導性材料を提供するものである。

上記有機ケイ素化合物は重量平均分子量 $400 \sim 20000$ のポリオルガノシロキサンであることが望ましく、該良熱伝導材は窒化ホウ素、窒化アルミニウム、酸化アルミニウム等のセラミック微粒子であることが望ましい。

【0006】

【作用】

本発明の有機・無機ハイブリットはほこりやトナー等の微粉に対する離型性に

優れ、これらが付着しにくく、また付着しても容易に除去することが出来る。

上記有機・無機ハイブリットからなる耐熱性熱伝導性材料は上記有機・無機ハイブリットの熱伝導性を向上せしめ、放熱性を付与するが、特に窒化ホウ素等のセラミック微粒子を添加すると、放熱性に優れた材料が得られる。

本発明を以下に詳細に説明する。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明の耐熱性熱伝導性材料は金属または半金属のアルコキシドと、有機ケイ素化合物と、良熱伝導材とを含むゾル液を加熱ゲル化せしめることによって得られる有機・無機ハイブリットからなる。

〔金属または半金属のアルコキシド〕

本発明で使用される金属または半金属アルコキシドの金属または半金属の種類としては、ホウ素、アルミニウム、ケイ素、チタン、バナジウム、マンガン、鉄、コバルト、亜鉛、ゲルマニウム、イットリウム、ジルコニウム、ニオブ、ランタン、セリウム、カドミウム、タンタル、タングステン等のアルコキシドを形成し得る金属または半金属が挙げられるが、特に望ましい金属はチタン、ジルコニウム、ケイ素である。

またアルコキシドの種類としては特に限定されることなく、例えばメトキシド、エトキシド、プロポキシド、ブトキシド等が挙げられる。

上記金属または半金属アルコキシドはアセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸イソプロピル等のアセト酢酸エステル等の化学修飾剤によって化学修飾されることが望ましい。

【0008】

〔有機ケイ素化合物〕

本発明の有機ケイ素化合物としては、例えば、ジアルキルジアルコキシシラン、望ましくは片末端または両末端シラノールポリジメチルシロキサンのようなポリオルガノシロキサン等を使用することが出来る。

該ジアルキルジアルコキシシランとしては、例えば、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジプロポキシシラン、ジメチルジブト

キシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジプロポキシシラン、ジエチルジブトキシシラン、ジプロピルジメトキシシラン、ジプロピルジエトキシシラン、ジプロピルジプロポキシシラン、ジプロピルジブトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジフェニルジプロポキシシラン、ジフェニルジブトキシシラン等が挙げられる。

上記ポリオルガノシロキサンは、一般に重量平均分子量が400～20000の範囲にあるが、耐熱性およびゲル化容易性の点からみて重量平均分子量は5000～10000の範囲であるのものが好ましい。

また該ポリオルガノシロキサンは両末端または片末端に水酸基、アミノ基、カルボキシル基、エポキシ基等の官能基を有することが望ましい。このような官能基を有するポリオルガノシロキサンは、金属または半金属アルコキシドと円滑に反応し易い。

【0009】

〔有機・無機ハイブリットゾル液の調製〕

上記有機・無機ハイブリットゾル液の調製するには、まず、所望の金属又は半金属のアルコキシドの加水分解物と、上記有機ケイ素化合物等の有機成分とを反応させ、有機・無機ハイブリットゾル液を調製する。該有機成分は、加水分解前のアルコキシドに対して配合してもよいし、加水分解したアルコキシドに対して配合してもよい。

具体的には、上記有機ケイ素化合物溶液中に上記金属または半金属アルコキシドあるいは所望なれば上記化学修飾剤によって修飾された金属または半金属アルコキシドを滴下する。

上記有機ケイ素化合物溶液に使用する溶液としては、例えばメタノール、エタノール等の各種アルコールの他、アセトン、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン等が一般的に使用される。

【0010】

更に上記有機ケイ素化合物溶液は、過剰に存在する水分や低分子量成分を除去するために加熱・蒸留処理することが望ましい。水分除去を行えば、有機ケイ素化合物溶液中に金属または半金属アルコキシドを添加した場合、該金属または半

金属アルコキシドの残存水分による加水分解が防止出来、金属または半金属アルコキシドの滴下速度を早めて有機・無機ハイブリット合成を短時間に行うことが出来、また低分子量成分残存による有機・無機ハイブリットのべたつき、機械的強度の劣化等の不具合を効果的に解消することが出来る。

【0011】

上記有機ケイ素化合物溶液は塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、酢酸等を添加して酸処理されることが望ましい。該酸は、通常、有機ケイ素化合物溶液のpHが4～7の範囲になるように有機ケイ素化合物溶液に添加される。

【0012】

有機ケイ素化合物溶液に加えられる金属アルコキシドを化学修飾剤によって化学修飾する場合、該化学修飾剤は金属アルコキシド1モルに対して1.5モル以下の量、望ましくは0.5モル以上の量で使用される。

【0013】

上記金属または半金属アルコキシドの上記有機ケイ素化合物に対する添加量は、通常質量比率で3：90～70：30の範囲とする。また該金属または半金属アルコキシドに対して該有機ケイ素化合物は80体積%程度であることが望ましい。上記比率よりも金属または半金属成分が多いと該金属または半金属成分が粒塊を形成して、得られる有機・無機ハイブリット材料にうねりや気孔が形成され、また有機ケイ素化合物が多いと該材料の表面にタックを生じる恐れがある。

【0014】

上記有機・無機ハイブリットゾル液には、所望により、酸化防止剤、紫外線吸収剤、防腐剤、粘度調節剤等の充填剤が添加されてもよい。

以上のようにして得られる有機・無機ハイブリットゾル液は、白濁化することなく、かつポットライフの長いゾル液となる。

【0015】

〔良熱伝導材〕

本発明に使用する良熱伝導材としては、例えば、アルミナ、酸化チタン、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、シリカ等のセラミック微粒子があり、通常粒度は0.1 μ m～30 μ m程度である。該良熱伝導材は通常有機・無機ハイブリットゾ

ル液に添加され、通常添加量は上記有機・無機ハイブリット材料に対して 0.5 ~ 90 質量%程度添加される。

【0016】

〔有機・無機ハイブリット材料の製造〕

上記のようにして調製された有機・無機ハイブリットゾル液によって、有機・無機ハイブリット材料を製造するには、通常基材上に該ゾル液を塗布し加熱ゲル化せしめる。加熱は通常 60℃~450℃、20秒~2時間行われる。

上記良熱伝導材のうち数 μm 程度の粒子径を持つ微小粒子は増粘剤としても作用して該ゾル液を増粘し、かつチクソトロピックな粘度特性を与えるので、厚い塗膜が容易に形成される。

【0017】

上記ゾル液は、フィラー混合後、注型成形、押出成形等によって形状化され、一定の雰囲気下にて焼成される。また芯型や基材となる部材表面に塗布され、加熱ゲル化することによって芯型や基材表面に所定形状の有機・無機ハイブリット材料を形成しうる。

以下に本発明を更に具体的に説明するための実施例を記載する。

【0018】

〔実施例 1〕

ジメチルエトキシシラン 0.8 モル、無水エタノール 2.5 モルの溶液に塩酸 0.08 モルを添加して A 液とした。該 A 液の pH は 5 であった。

Si エトキシド 0.5 モル、イソプロポキシド 0.5 モル無水エタノール 4 モルの溶液を調製し B 液とした。

上記 A 液を攪拌しつつ、B 液を流下させゾル液を調製した。得られたゾル液に粒径 0.5 ~ 20 μm のアルミナを添加した。アルミナ添加量は該ゾル液に含まれる有機・無機ハイブリットに対して 85 質量%とした。

【0019】

上記ゾルを PFA シャーレに注入し、150℃で 3 時間予備焼成した後、250℃まで昇温させた。これにより、厚さ 0.2 mm の耐熱性シートを得た。

このシートの基礎特性を評価したところ、接触角で 110°、熱伝導度で 3 w

・ m/K を得た。TG-DTAによる耐熱特性は 330°C であった。

【0020】

〔比較例1〕

シリコンゴム原料に上記アルミナを添加し、3本ロールを用いて混練した。得られたゴム原料をTダイを用いて押出しシート成形体を得た。このシートを連続炉にてパーオキサイド架橋を行ない、二次加硫の後熱伝導シートを作製した。なおアルミナは75質量%しか添加できなかった。

この被膜は熱伝導度で $1.4 \text{ W} \cdot \text{m/K}$ で、耐熱特性も 180°C と実施例1のシートよりも放熱性に劣る。

【0021】

〔実施例2〕

両末端シラノールポリジメチルシロキサン（重量平均分子量6000、GE東芝シリコン製）0.35モル無水エタノール2.0モル溶液に、更に塩酸0.03モルを添加し、加熱攪拌してエタノールを還流させ、水分および低分子量成分を除去しつつ、両末端シラノールポリジメチルシロキサン溶液を調製した。溶液のpHは5であった。

一方、チタンテトライソプロポキシド1モルとアセト酢酸エチル0.5モルとを窒素雰囲気下で反応させて、アセト酢酸エチルで化学修飾されチタンテトライソプロポキシドを調製し、該チタンテトライソプロポキシドを上記両末端シラノールポリジメチルシロキサン溶液に流下し、攪拌してゾル液を調製した。上記ゾル液に平均粒径 $3 \mu\text{m}$ の窒化ホウ素粉末を添加した。添加量は該ゾル液中の有機・無機ハイブリットに対して80質量%とした。

得られた窒化ホウ素混合ハイブリットを、押出機を用いて金属ロール表面に厚さ0.6mmで加圧押出し成形した。このロールを空気雰囲気下、 80°C で30分、 120°C で30分、 200°C で30分加熱し、0.6mmの有機-無機ハイブリット被膜が形成された定着ロールを得た。

【0022】

得られた定着ロールの性能を評価した結果、接触角で 112° の高い撥水性を示し、表面粗さ $R_z = 0.1 \mu\text{m}$ 平滑特性を示した。また耐熱特性としては2

00℃、500時間でも機械的特性は変化しなかった。このロールを用いた定着ユニットでの印画評価を行なったところ、良好な画質が得られた。また所定温度までの昇温時間は2/3に低減された。

【0023】

〔比較例2〕

シリコンゴムにアルミナ等を添加し、フローコーターを用いて金属ロール表面に厚さ0.6mmに着膜させ、180℃で成形し、二次加硫を経てシリコンゴムロールを作製した。このロールにPFAチューブを被せ定着ロールを得た。

このロールは現状の定着特性を満たしていたが、PFA表層の硬さによる高画質化への課題がある上、熱伝導性が悪く、消費電力が実施例2より劣っていた。

【0024】

〔実施例3〕

図1にICパッケージの放熱装置の一実施例を示す。上記放熱装置(1)はプリント配線基板(2)と該プリント配線基板(2)上に設置されるセントラル・プロセッシング・ユニット(CPU)(3)と、該CPU(3)上面に形成される放熱被膜(4)と、該放熱被膜(4)上面に載置される放熱板(5)とからなり、該CPU(3)と放熱被膜(4)とは基板(2)と放熱板(5)間にボルト(6)、ナット(7)によって挟圧されている。

上記CPU(3)表面に放熱被膜(4)を形成するには、該CPU(3)表面に実施例1のシートを設置した。

上記放熱装置(1)は良好な放熱効果を有し、蓄熱量が少なく耐久性に富む。また低硬度で適度なタック性を示しており、密着性に富むことから良好な放熱材となり得る。

【0025】

【発明の効果】

本発明の耐熱性熱伝導性材料にあつては、高熱伝導性フィラーを高配合した耐熱性導電部材を提供することが可能となる。該部材は低硬度で200℃以上の高い耐熱性を保有する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

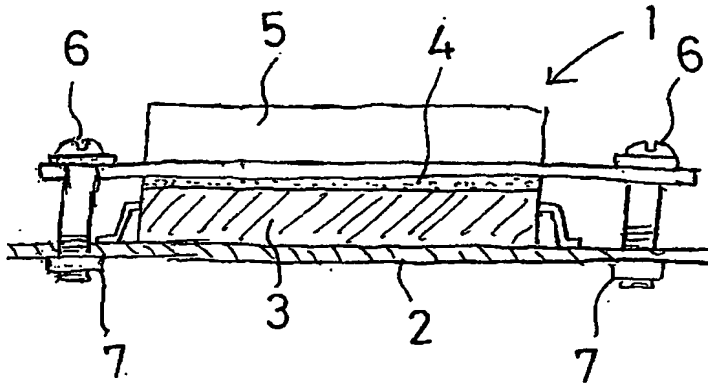
I C パッケージの放熱装置の断面図

【符号の説明】

4 放熱被膜

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明の課題は、ほこりやトナーのような微粉が付着しにくく、かつ放熱性が良好な耐熱性熱伝導性材料を提供することにある。

【解決手段】 金属または半金属のアルコキシドと、有機ケイ素化合物と、良熱伝導材とを含むゾル液を加熱ゲル化せしめることによって得られる有機・無機ハイブリットからなる耐熱性熱伝導性材料を提供する。上記有機・無機ハイブリット材料は離型性に優れ、ほこりやトナー等が付着しにくく、また付着しても除去し易い。そして上記良熱伝導材は上記有機・無機ハイブリット材料に良好な放熱性を付与する。

【選択図】 なし

特願 2003-022454

ページ: 1/E

出願人履歴情報

識別番号

[000251288]

1. 変更年月日
[変更理由]
住所
氏名

1990年 8月29日
新規登録
三重県鈴鹿市伊船町1900番地
鈴鹿富士ゼロックス株式会社